

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—81825

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和55年(1980)6月20日

C 07 C 31/12

6742—4H

29/04

// B 01 J 31/08

7059—4G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 第三級ブチルアルコールの製造方法

⑰ 特 願 昭53—154118

⑱ 出 願 昭53(1978)12月15日

⑲ 発 明 者 尾崎吉美

岩国市装束町3丁目12番5号

⑳ 発 明 者 中野才治

岩国市室の木町一丁目2番2号

㉑ 発 明 者 吉田雄二

岩国市錦見二丁目13番17号

㉒ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉓ 代 理 人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

第三級ブチルアルコールの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 陽イオン交換樹脂の存在下にイソブチレン含有炭化水素と水とを反応させて第三級ブチルアルコールを製造する方法において、反応をスルホランまたはアルキレンカーボネート溶媒の存在下に行うことを特徴とする第三級ブチルアルコールの製造方法。

(2) スルホランまたはアルキレンカーボネート溶媒の使用割合が、イソブチレン含有炭化水素に対する重量比で1ないし10倍の範囲である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 陽イオン交換樹脂が、強酸性型陽イオン交換樹脂である特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の方法。

(4) 陽イオン交換樹脂が、スルホン酸型陽イオン交換樹脂である特許請求の範囲第(1)項ないし第(3)項に記載のいずれかの方法。

(5) イソブチレン含有炭化水素がスペントロ₄留分である特許請求の範囲第(1)項ないし第(4)項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、イソブチレンを含有する炭化水素混合物と水とを陽イオン交換樹脂の存在下に反応させることにより第三級ブチルアルコールを高収率で選択的に製造する方法に関する。

イソブチレンから第三級ブチルアルコールを製造する方法としては種々の方法が知られている。たとえば、イソブチレンを硫酸水溶液中で反応させ、第三級ブチルアルコールとする方法がある。しかし、この方法では高濃度の硫酸を多量に使用するために装置として高価な耐食性の材質を必要とする欠点があり、その他にもイソブチレンがオリゴメリ化反応によつて消費されたり、硫酸の消失量も多いという欠点もある。

一方、イソブチレンを触媒の存在下に直接水和させることにより第三級ブチルアルコールを製造する方法も知られている。たとえば、固体リン酸、酸化タングステンなどの固体酸触媒の存在下に高温加圧の条件下に反応を行う方法がある。しかしながら、この方法では反応の平衡が原系にかたよっているため、高温加圧下にオレフィンに対して大量の水を使用することが必要であり、それでもなお第三級ブチルアルコールの収率は低い。また、陽イオン交換樹脂の存在下にイソブチレンと水とを有機酸、アルコール、エチルセロソルブ、ジオキサン、 γ -プロパノール、アセトンなどの極性溶媒の存在下に反応させる方法は、特公昭53-14044号公報、特開昭50-32116号公報および特開昭50-137906号公報に提案されている。これらの方法のうちで、酢酸などの有機酸溶媒中で水和反応を行う方法では、第三級ブチルアルコールの収率ならびにその選択率は向上するが、加熱下では有機酸が装置に対して腐食性を有するので工業化する場合に好ましい方法とは言えない。

-3-

下にイソブチレン含有炭化水素と水とを反応させることにより第三級ブチルアルコールを製造する方法において、反応をスルホランまたはアルキレンカーボネート溶媒の存在下に行うことを特徴とする第三級ブチルアルコールの製造方法である。

本発明の方法において使用されるイソブチレン含有炭化水素とは、イソブチレンまたはイソブチレンを含む炭化水素混合留分である。イソブチレンを含む炭化水素混合留分としては、主として炭素数が4の炭化水素からなる留分であり、その他に炭素数が3または5の炭化水素の少量を含有していても差しつかえない。イソブチレンを含む炭化水素混合留分として具体的には、炭素数が4の炭化水素留分からブタジエン等を除去したスペント0₄留分を例示することができる。このスペント0₄留分中にはイソブチレンの他に、1-ブテン、2-ブテン、 γ -ブテン、イソブテン等が含まれている。このスペント0₄留分に本発明の方法を適用すると、イソブチレンのみが選択的に反応して第三級ブチルアルコールが生成するので、経済的に第

-5-

特開昭55-81825(2)

たさらに、有機酸以外の他の前記有機溶媒をこの反応の溶媒として使用しても、水和反応速度が小さく、高収率で第三級ブチルアルコールを製造することはできない。

本発明者らは、イソブチレンと水とを陽イオン交換樹脂の存在下に反応させることにより第三級ブチルアルコールを製造する方法において、水和反応速度を向上させかつ第三級ブチルアルコールへの選択性を向上させる方法について検討した結果、前記反応をスルホランまたはアルキレンカーボネート溶媒中で行うことにより前記目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。本発明の方法によれば、イソブチレンまたはイソブチレンを含む炭化水素留分から選択的に第三級ブチルアルコールを製造できる他に、イソブチレンを含む0₄炭化水素混合留分に本発明の方法を適用し、その結果生成した第三級ブチルアルコールを脱水することにより、0₄炭化水素混合留分からイソブチレンを分離することもできる。

すなわち、本発明は、陽イオン交換樹脂の存在

-4-

第三級ブチルアルコールを製造することができる。

本発明において、イソブチレン含有炭化水素は水と反応させられる。水の使用割合は前記イソブチレン含有炭化水素中のイソブチレン1モルに対して通常1ないし20モル、好ましくは2ないし8モルの範囲である。

本発明において、陽イオン交換樹脂としては、強酸性型陽イオン交換樹脂が使用され、とくに多孔性の強酸性型陽イオン交換樹脂を使用することが好ましい。強酸性型陽イオン交換樹脂として具体的には、スルホン酸型陽イオン交換樹脂、カルボン酸型陽イオン交換樹脂などを例示することができる。これらの強酸性型陽イオン交換樹脂としては一般に市販されているスルホン酸塩型陽イオン交換樹脂またはカルボン酸塩型陽イオン交換樹脂に通常酸を作用させることにより、酸性型に変化させて使用される。これらの陽イオン交換樹脂のうちではスルホン酸型陽イオン交換樹脂を使用することが好ましい。これらの陽イオン交換樹脂の使用量は、原料のイソブチレン含有炭化水素中のイ

-6-

ソブチレン成分に対して通常1ないし200重量部、好ましくは10ないし150重量部の範囲である。これらの陽イオン交換樹脂を使用した反応方法は実施例に示された方式以外に、流動床あるいは固定床方式にも適用することができる。これらの流動床方式や固定床方式で実施する場合にはその使用量は前記範囲に限定されない。

本発明において、イソブチレンと水との反応はスルホランまたはアルキレンカーボネート溶液中で実施される。アルキレンカーボネートとしては具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどを例示することができる。これらの溶液のうちではスルホランまたはエチレンカーボネートを使用することが好ましい。スルホランまたはアルキレンカーボネートの使用割合はイソブチレン含有炭化水素に対する重量比で通常0.5ないし3.0倍、好ましくは1ないし10倍の範囲である。

本発明において、イソブチレン含有炭化水素、水および溶液からなる混合物を陽イオン交換樹脂

-7-

実施例 1

100cc ステンレス製攪拌機付オートクレーブに、水 0.30 モル、スルホラン 0.45 モル、スルホン酸型イオン交換樹脂 1.41 g 及び表 1 に示す組成の炭化水素混合物を 0.15 モル仕込み、加圧下 80℃ で 1 時間反応させた。反応終了後の未反応炭化水素混合物及び反応液を分析したところ、イソブチレンの収率は 93% であり、生成物は第 3 級ブチルアルコールのみであつた。他の副生成物は検出されなかつた。

表 1 炭化水素混合物組成

成 分 名	重量%
イソブタン	2.7
ブタン	10.1
1-ブテン	26.1
イソブチレン	45.6
トランス-2-ブテン	8.5
シス-2-ブテン	5.1
その他	1.9

-9-

特図 55-81825(3)

と接触させることにより反応は進行し、第 3 級ブチルアルコールが生成する。反応の頃の温度は通常 0 ないし 120℃、好ましくは 40 ないし 100℃ の範囲である。反応に要する時間はとくに限定されない。反応終了後の反応生成物を、蒸留法、抽出法、晶析法などの常法に従つて処理することにより第 3 級ブチルアルコールを分離することができる。

次に、本発明の方法を実施例によつて具体的に説明する。

-8-

実施例 2

ステンレス製オートクレーブに、水 0.11 モル、エチレンカーボネート 0.16 モル、スルホン酸型イオン交換樹脂 1.56 g 及び表 1 に示す組成の炭化水素混合物を 0.05 モル仕込み、加圧下、80℃ で 1 時間反応させた。反応終了後の未反応炭化水素混合物及び反応液を分析したところ、イソブチレンの収率は 71% であり、生成物は第 3 級ブチルアルコールのみであつた。他の副生成物は検出されなかつた。

比較例 1

スルホランを添加しない以外は、実施例 1 と同じ方法で反応させたところ、イソブチレンの収率は 1.3% であつた。

比較例 2

ステンレス製オートクレーブに、水 0.20 モル、メチルアルコール 0.20 モル、スルホン酸型イオン交換樹脂 1.6 g 及び表 1 に示す組成の炭化水素混

-10-

特開 昭55-81825(4)

手 続 補 正 書 (第 1 号)

昭和 54 年 4 月 13 日

特許庁長官 熊 谷 善 二 殿

合物 0.11 モルを仕込み、加圧下、70℃で 1.5 時間反応させた。反応終了後の未反応炭化水素混合物及び反応液を分析したところ、イソブチレンの転化率は 47% であった。

実 施 例 3

ステンレス製オートクレーブに水 0.30 モル、スルホラン 0.45 モルに、スルホン化フッ化炭素樹脂 (商品名 ナフイオン) 1.41 g 及び表 1 に示す組成の炭化水素混合物を 0.15 モル仕込み、加圧下、80℃で 3 時間反応させた。反応終了後の未反応炭化水素混合物及び反応液を分析したところ、イソブチレンの転化率は 64% であり、生成物は第 3 級ブチルアルコールのみであった。他の副生成物は検出されなかった。

出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 山 口 和

1. 事件の表示

昭和 53 年特許願第 154118 号

2. 発明の名称

第 3 級ブチルアルコールの製造方法

3. 補正をする者

特許出願人

(568) 三井石油化学工業株式会社

4. 代 理 人 〒100

東京都千代田区豊が岡三丁目 2 番 5 号

三井石油化学工業株式会社内

(7049) 山 口 和

電話 (03) 580-2019



-11-

5. 補正命令の日付

昭和 54 年 3 月 27 日 発送

6. 補正の対象

明細書の発明の名称の欄

7. 補正の内容

明細書第 1 頁第 3 行の「第 3 級ブチルアルコールの製造法」を「第 3 級ブチルアルコールの製造方法」に訂正する。

以 上

-2-